

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-006092

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

H01M 6/08

H01M 4/06

H01M 4/52

(21)Application number : 2002-159393

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2002

(72)Inventor : MIYAMOTO KUNIHICO

IRIE SHUICHIRO

KASHIWAZAKI EIKI

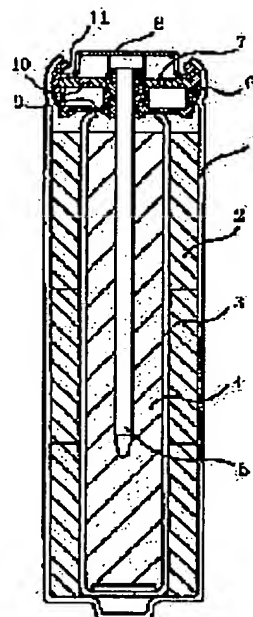
OKAYAMA TEIJI

## (54) SEALED TYPE NICKEL ZINC PRIMARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline primary cell excelling in high rate discharge property and with little rise in internal pressure due to the generation of hydrogen when over-discharged.

SOLUTION: In a sealed type nickel zinc primary cell, positive electrode making nickel higher order oxide into anode active substance in a container, cathode making zinc or its alloy into cathode active substance, a separator and electrolyte are at least contained. In the positive electrode, manganese dioxide is added for 3 to 7 masses % of nickel higher order oxide. The ratio of theoretical capacity of the cathode and the theoretical capacity of the positive electrode (cathode theoretical capacity / positive electrode theoretical capacity) is made to be within the range of 1.2 to 1.0.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-6092

(P2004-6092A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

H 0 1 M 6/08

H 0 1 M 6/08

A

5 H 0 2 4

H 0 1 M 4/08

H 0 1 M 4/06

D

5 H 0 5 0

H 0 1 M 4/52

H 0 1 M 4/52

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-159393 (P2002-159393)

(22) 出願日 平成14年5月31日 (2002. 5. 31)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(74) 代理人 100088487

弁理士 松山 允之

(74) 復代理人 100108062

弁理士 日向寺 雅彦

(72) 発明者 官本 邦彦

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東  
芝電池株式会社

(72) 発明者 入江 周一郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東  
芝電池株式会社

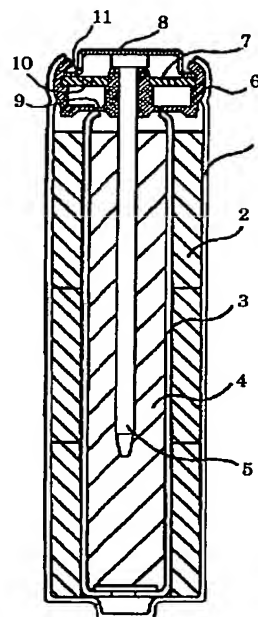
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型ニッケル亜鉛一次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ハイ・レート放電特性において優れ、かつ、過放電時での水素発生による内圧上昇の少ないアルカリ一次電池を実現することを目的としている。

【解決手段】 本発明の電池は、容器にニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極と、亜鉛もしくはその合金を負極活物質とする負極と、セパレータと、電解液とを少なくとも収容した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、前記正極において二酸化マンガンの前記ニッケル高次酸化物に対して3～7質量%添加し、かつ、前記負極の理論容量と前記正極の理論容量との比（負極理論容量／正極理論容量）を1.2～1.0の範囲としたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池である。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

容器にニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極と、亜鉛もしくはその合金を負極活物質とする負極と、セパレータと、電解液とを少なくとも収容した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、前記正極において二酸化マンガンを前記ニッケル高次酸化物に対して 3～7 質量% 添加し、かつ、前記負極の理論容量と前記正極の理論容量との比（負極理論容量／正極理論容量）を 1.2～1.0 の範囲としたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池。

## 【請求項 2】

前記正極活物質は、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする請求項 1 記載の密閉型ニッケル亜鉛一次電池。

## 【請求項 3】

前記正極活物質が表面にコバルト高次酸化物層で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶している複合オキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする請求項 1 記載の密閉型ニッケル亜鉛一次電池の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、密閉型ニッケル亜鉛一次電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に従来のアルカリ電池用の正極活物質としては、主として二酸化マンガ人が用いられて来た。ところが、最近のさまざまな携帯電子機器の発達は目覚しく、特に高出力を必要とする機器が増加しているため、従来最も一般的に用いられているアルカリマンガン電池よりもハイ・レート放電特性に優れる電池が期待されている。

## 【0003】

一方、オキシ水酸化ニッケルを主構成材料とする正極と、亜鉛を主成分とする合金を用いた負極とセパレータと金属缶を具備する密閉式アルカリ亜鉛二次電池が知られている（英国特許 365125 号）。この電池は、

（1）電池電圧が 1.73V と高いこと、（2）放電カーブに平坦性があること、（3）ハイ・レート放電における利用率が高いこと、などの優れた面を有している電池として知られている。しかしながら、この電池は、連続あるいは不連続の放電において、電気容量が著しく減少してしまうという問題があった。

## 【0004】

また、水酸化ニッケルを正極活物質とし、亜鉛を負極活物質とするインサイドアウト型ニッケル亜鉛二次電池も知られている（特開 2000-67910 号公報）。ところでかかる電池においては、充放電サイクルを繰り返すことにより充電時に正極から酸素ガスが発生し、電池内圧が上昇して電解液が漏液するおそれがあるという問

題を抱えている。また、この電池においては、正極と負極の理論容量比を 1：2 としており、高容量を達成することは困難である。

## 【0005】

さらに、アルカリ電池において二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルを混合して使用することにより、高温保存後の強負荷放電特性を改善することが知られている（特開 2000-48827 号）。すなわち、この発明では、正極合剤として、二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルを、これらの配合比が二酸化マンガン 20～90 重量部、オキシ水酸化ニッケル 80～10 重量部となるように混合して用いている。ところでこの発明のように二酸化マンガンを主体とした合剤を用いると二酸化マンガン特有の 1.1V 付近にプラトーを生じるため、ハイ・レート放電容量にばらつきを生じやすくなり、その結果、低温になると特にハイ・レート放電特性が劣化して電池の使用に支障を来すようになる。

## 【0006】

これらの状況に鑑みて、本出願人は、ディジタルカメラなどハイ・レート放電特性を要求する機器では、正極合剤としてオキシ水酸化ニッケルを主体とすることが好ましいことに着目し、オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とするニッケル亜鉛一次電池について、特許出願を行っている（特願平 2000-351812）。

このニッケル亜鉛一次電池は、ハイ・レート放電特性において極めて優れていることを確認しているが、特に正極合剤の活物質としてオキシ水酸化ニッケルのみを用いた電池においてはさらに次の点で未だ改善の余地が残されている。

（1）中空状の正極成形体作製の際、型への付着が多く十分な成形性を維持したものが得られない、これは、ロー・レート放電時の放電容量を減らすものとなる。また過放電時の負正極理論容量比の設計上も不利になる。

（2）ハイ・レート放電特性を考慮すると、負極理論容量を正極理論容量で割った値である負正極理論容量比  $\geq 1.0$  が好ましいが、負正極理論容量比が高くなるにつれて過放電時に負極の亜鉛が多く残るようになる為、正極からの水素ガス発生量が増える。一方、電池作製の際は、正負極の重量を管理して作製し負極容量と正極容量との比の設計することになるが、その公差として  $\pm 0.1$  程度となるため、最小値を 1.0 程度に設定した場合、最大値は 1.2 程度となる。しかしながら、負正極理論容量比が 1.1 を超えると、過放電時の水素ガス発生量が多くなるため、電池設計上安全弁の弁作動圧を上げないと密閉性が保てなくなる。通常一次電池の安全弁の弁作動圧は 5～8MPa 程度に設定されるが、これを超える弁作動圧に設定するのは安全上問題がある。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の問題点を解決するために成され

たものであり、ハイ・レート放電特性において優れ、かつ、過放電時での水素発生による内圧上昇の少ないアルカリ電池を実現することを目的としている。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、容器にニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極と、亜鉛もしくはその合金を負極活物質とする負極と、セパレータと、電解液とを収容した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、

前記正極において二酸化マンガンを前記ニッケル高次酸化物に対して 2.3～7 質量% 添加し、かつ、前記負極の理論容量と前記正極の理論容量との比（負極理論容量／正極理論容量；以下負正極理論容量比と略称する）を 1.2～1.0 の範囲としたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池である。

#### 【0009】

前記本発明において、前記正極活物質が、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることが好ましい。さらに、前記正極活物質が表面にコバルト高次酸化物層で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶している複合オキシ水酸化ニッケルであることが好ましい。

#### 【0010】

このような密閉型ニッケル亜鉛一次電池は、本来のハイ・レート放電を損なうことなく、過放電時の内圧上昇を抑制することが出来るため、その工業的価値は非常に大きい。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の電池の詳細な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図 1 は、本発明をいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれている JIS 規格の LR6 形（単 3 形）の電池に応用した例である。

#### 【0012】

図において 1 は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶 1 の内部に中空円筒状の正極活物質を含有する正極合剤 2 が収容されている。この正極合剤 2 の中空内部には不織布などからなる有底円筒状のセパレータ 3 を介して、ゲル状亜鉛負極材料 4 が充填されている。そして、この負極材料 4 には金属棒からなる負極集電棒 5 が挿着され、この負極集電棒 5 の一端は負極材料 4 の表面から突出してリング状金属板 7 及び陰極端子を兼ねる金属封口板 8 に電気的に接続されている。そして、正極となる金属缶 1 内面と、負極集電棒 5 の突出部外周面には、二重環状のプラスチック樹脂からなる絶縁ガasket 6 が配設され、これらは絶縁されている。リング状金属板 7 及び金属封口板 8 には、安全弁作動時にガス流出口となる孔 10、11 が形成されており、絶縁ガasket 6 には、電池内圧が所定圧力以上に上昇した

場合、その一部を開裂させてガスを流出させ内圧を低下させるための安全弁膜 9 が具備されている。また、金属缶 1 の開口部はかしめられて液密に封止されている。

#### 【0013】

以下に、本発明の正極材料、負極材料、及び電解液について詳細に説明する。

#### 【0014】

##### （正極材料）

本発明で用いる正極活物質は、オキシ水酸化ニッケル粒子を主体とする。

さらに、亜鉛もしくはコバルト単独あるいはその両方を共晶しているオキシ水酸化ニッケルは、低電解液比率でもその構造変化を少なくできるので好ましい。オキシ水酸化ニッケルに共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、1～7 質量% の範囲が好ましい。亜鉛の量がこの範囲を下回ると、正極が膨潤しやすくなるため放電容量が低下する。また、条件によっては、正極の膨潤の度合いが大きくなることもあり、電池の形状が変化する。一方、この範囲を上回ると、相対的にニッケル純度が低下し高容量化に適さなくなる。

#### 【0015】

また、水酸化ニッケル表面に、さらに高導電性の高次コバルト化合物を被着させた複合オキシ水酸化物とすることが、オキシ水酸化ニッケル粒子同士の電子導電性を確保する理由で好ましい。

前記表面に被着するコバルト化合物としては、出発原料として例えば、水酸化コバルト ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ )、一酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、三酸化二コバルト ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )、などをあげることができ、これを酸化処理してオキシ水酸化コバルト ( $\text{CoOOH}$ )、四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) などの高導電性高次コバルト酸化物に転化させる。

#### 【0016】

上記本発明の正極活物質は、例えば次の方法によって製造することができる。亜鉛及びコバルトをドープした水酸化ニッケル粒子に、水酸化コバルトを添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を噴霧する。引き続きマイクロウェーブ加熱を施すことにより水酸化ニッケル表面にコバルト高次酸化物の層が形成された複合水酸化ニッケル粒子が生成する。さらに、この反応系に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加して酸化を進め、コバルト高次酸化物が被着した複合オキシ水酸化ニッケルを製造することができる。これによって導電性が極めて優れた正極活物質を得ることができる。

#### 【0017】

かかる際に用いるコバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子は、比表面積が  $2.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$  である水酸化コバルトを用いることが好ましい。コバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子としてこの範囲のものを採用することによって水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの接触

面積が確保され、正極の利用率の向上につながる。このような正極合剤の製造については、特開平 10-233229 号公報、特開平 10-275620 号公報、特開平 10-188969 号公報などに説明されており、本発明においてもこれらの正極合剤の製造方法を採用することができる。

#### 【0018】

また、上記ニッケル水酸化物の正極活物質に Y、Er、Yb、Ca の化合物を添加することにより、貯蔵時の容量維持率を改善することができる。本発明において用いられる上記化合物としては、例えば  $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、などの金属酸化物、および  $CaF_2$  などの金属フッ化物があげられる。これらの金属酸化物および金属フッ化物は、正極活物質であるニッケル水酸化物に対して、0.1~2 質量% の範囲で用いることができる。金属酸化物もしくは金属フッ化物の配合量が上記範囲を下回った場合、貯蔵特性の改善効果が得られず、一方配合量が上記範囲を上回った場合、相対的に正極活物質の量が減るので高容量化に適さなくなるため好ましくない。

#### 【0019】

本発明は、上記ニッケル高次酸化物からなる正極活物質に二酸化マンガンを添加し、過放電時の水素ガスの発生を抑制するものである。本発明において、ニッケル高次酸化物に添加する二酸化マンガンの量は、一般のアルカリ電池において用いられている電解二酸化マンガンを使用することができる。この二酸化マンガンの添加量は、ニッケル高次酸化物に対して 3~7 質量% の範囲が好ましい。この添加量が前記範囲を下回った場合には、電池の過放電時の水素ガス発生を抑制するのに十分ではなく、一方、添加量が上記範囲を上回った場合、ハイ・レート特性、特に低温環境におけるハイ・レート特性が悪化し好ましくない。

#### 【0020】

本発明においては、正極の導電性や成形性を改善するために、正極材料に炭素粒子を含有させることが望ましい。

かかる炭素粒子としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、人工黒鉛、天然黒鉛等等を用いることができる。配合量は、正極活物質：炭素粒子 = 100 : 3~10 (質量比) の範囲が適切である。炭素粒子の配合比がこれより高いと活物質量が相対的に減少するため高容量化に適さなくなり、一方、炭素粒子の配合比がこれより低いと電子導電性や成形性が低下するので高出力特性に適さなくなる。

#### 【0021】

また、本発明の正極合剤には、正極合剤を成形する際に保形性を高め、成形作業中および電池内で保形性を維持するために、バインダーを添加することが好ましい。かかるバインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエ

チレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF の水素もしくはフッ素のうち、少なくとも 1 つを他の置換基で置換した変性 PVdF、フッ化ビニリデン-6 フッ化プロピレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-6 フッ化プロピレンの 3 元共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。このバインダーの添加量は、正極合剤に対して、0.05~0.5 質量% の範囲が好ましい。この添加量が、この範囲を下回った場合、バインダー添加効果が発揮されず、電池製造の歩留まりが低下する。一方、バインダー配合量がこの範囲を上回った場合、電池の容量が損なわれるため、好ましくない。

#### 【0022】

さらに、正極材料の成型時に、成形を容易にするために、正極合剤に潤滑剤を添加することもできる。かかる潤滑剤としては、黒鉛、ステアリン酸などが挙げられる。添加量は、正極合剤に対して、0.05~1.0 質量% の範囲が適切である。

#### 【0023】

##### (負極材料)

本発明で用いられる負極材料は、負極活物質である亜鉛合金を主成分とする負極材料であり、公知の二酸化マンガ-亜鉛一次電池で使用されている亜鉛ゲルを用いることができる。負極材料をゲル状とするためには、電解液及び増粘剤から電解液ゲルを調整し、これに負極活物質を分散させることにより容易により容易にえることができる。

#### 【0024】

本発明において用いる亜鉛合金は、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。具体的には、インジウム 0.06 質量%、ビスマス 0.014 質量%、アルミニウム 0.0035 質量% を含む亜鉛合金が、水素ガス発生の抑制効果があり望ましい。特にインジウム、ビスマスは放電性能を向上させるため望ましい。

負極作用物質として純亜鉛ではなく亜鉛合金を用いる理由は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くし、密閉系の電池製品とした場合の電池内部での水素ガス発生を抑制して、漏液による事故を防止するためである。

#### 【0025】

また、亜鉛合金の形状は、表面積を大きくして大電流放電に対応できるように粉末状とすることが望ましい。本発明において好ましい亜鉛合金の平均粒径は、100~350  $\mu m$  の範囲が好ましい。亜鉛合金の平均粒径が上記範囲を上回った場合、表面積が比較的小さくなり大電流放電に対応することは困難になる。また、平均粒径が上記範囲を下回った場合、電池組み立て時の取り扱いが難しく、電解液及びゲル化剤と均一に混合することが困難になるばかりでなく、表面が活性であることから酸化

されやすく不安定である。

#### 【0026】

また、本発明において用いられる増粘剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸などを用いることができる。特に、ポリアクリル酸ナトリウムが、強アルカリに対する安定性が良いため好ましい。

#### 【0027】

##### (電解液)

本発明で用いられる電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ塩を溶質として用いた水溶液が好ましく、特に、水酸化カリウムを用いることが、好ましい。

また、本発明においては、上記水酸化カリウムなどのアルカリ塩を水に溶解して電解液とするが、さらに電解液中に亜鉛化合物を添加することが望ましい。かかる亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの化合物が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。

#### 【0028】

電解液として少なくとも亜鉛化合物を含有するアルカリ性水溶液を用いるのは、アルカリ性水溶液中での亜鉛合金の自己溶解が酸性系の電解液と比較して格段に少なく、更には亜鉛合金のアルカリ性電解液中での自己溶解を亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛を溶解して亜鉛イオンを予め存在させておくことにより更に抑制するためである。

#### 【0029】

そして本発明においては、上述したようにニッケル亜鉛一次電池において正極活性物質に二酸化マンガンを添加することによって、ハイ・レート放電、及び過放電時のガス発生抑止において優れた電池を実現するものであり、以下に、このような電池の製造方法について過程を追って詳細に説明する。

#### 【0030】

##### (1) 正極合剤の作製

所用の原料を用いて表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更に酸化剤を添加して、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルを製造する。これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることで確認できる。またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度を、EDTA滴定とICP分析によって測定・算出し、以下の電池設計の基礎データとする。

#### 【0031】

正極成形体は、上記正極活物質、二酸化マンガ、炭素質導電材、バインダー、電解液、及び所望により潤滑材などから構成される。これらの材料を以下の工程によって正極合剤として成形する。

#### 【0032】

ドライ攪拌：正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル粉末に、二酸化マンガ粉末、及び黒鉛粉末を所要の量で加え万能攪拌ミキサーにてドライ攪拌する。攪拌時間は、約5分間程度である。

#### 【0033】

ウェット攪拌：上記ドライ攪拌によって得られた混合粉末100質量部に対し、電解液を添加して万能攪拌ミキサーにてウェット攪拌する。この工程により、上記ドライ攪拌で混合した正極合剤成分粉末が、相互に凝着し成形可能となる。この工程において用いる電解液の量は、正極合剤成分100質量部に対して、2～7質量部程度であり、また、攪拌時間は、約5分間程度で十分である。

#### 【0034】

圧縮：次に、得られた混合物を双ロール・プレス機にて板状に圧縮する。このとき、この板状の被圧縮物の厚さが、1mm程度になるように、ロール状プレスの圧力等を調整する。

#### 【0035】

破碎：続いてこの板状の被圧縮物を破碎機にて破碎する。

#### 【0036】

篩い分け：次に、22～100メッシュの自動篩分機にて分級して、粒径150～710μm程度の顆粒状正極合剤を得る。

#### 【0037】

混合攪拌：上記工程によって得られた顆粒状合剤に、潤滑剤であるステアリン酸化合物粉末を所定量添加して混合攪拌する。攪拌時間は、およそ5分程度で十分である。これによって顆粒状正極合剤を作製することができる。

#### 【0038】

正極合剤の成型：前記顆粒状正極合剤と、導電剤であって、かつ成形性および金型に対する離型性を付与する人造黒鉛粉末などとを混合し、攪拌する。その後、JIS規格LR6形電池用に相当する正極合剤成形金型を使用して、中空円筒形の正極合剤を加圧成形する。

#### 【0039】

##### (2) 負極合剤の作製

無汞化亜鉛合金粉末と、酸化亜鉛添加水酸化カリウム水溶液（電解液）と、ゲル化剤とを、減圧下で攪拌・混合することにより、ゲル状亜鉛負極を調製する。

#### 【0040】

##### (3) セパレータの作製

ポリエチレン樹脂などの繊維からなる不織布を捲装し、その一部を加熱接着して円筒体を作製する。さらに、例えばポリエチレン樹脂シートから円板を打ち抜き、この円板を前記円筒体の一端に加熱接着して有底円筒状のセパレータを作製する。

## 【0041】

## (4) アルカリ電池の組立

金属製の正極容器中に、前記工程で作製した中空円筒状をしている正極合剤を収容し、次いで、この正極合剤の中空部にセパレータを配置する。そして、電解液を注入した後セパレータ内部にゲル状負極を注入する。そして、ゲル状負極内部に、絶縁ガasketなど所要の電池構成部材を嵌装し、一端部に陰極端子を兼ねる封口板を設けた負極集電棒の他端を挿入し、電池容器の開口部をかして、電池を組み立てる。

この電池の容器として、正極合剤と正極容器との接触抵抗が大きき場合には、正極容器内面に炭素質材料を含む塗料を塗布し、接触抵抗を低減することもできる。

## 【0042】

## 【実施例】

以下本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。大気雰囲気中で5%Zn、1%Coをドーブした水酸ニッケル粒子100質量部に7質量部のCo(OH)<sub>2</sub>を加え攪拌しながら10N NaOHを15質量部噴霧しながらマイクロウェーブによる加熱によって表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更にこの系に次亜塩素酸ナトリウムを加えて酸化を進め、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルとした。これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、X線粉末回折装置による同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることから確認した。またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度は、EDTA滴定並びにICP分析によって測定したところ54%であった。

## 【0043】

上記方法によって得られた複合オキシ水酸化ニッケル正極活物質に、電解二酸化マンガ、カーボン及び電解液を添加して成形し正極合剤を形成した。ニッケル高次酸化物である複合オキシ水酸化ニッケルに添加するカーボン及び電解液の量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、下記の質量比で配合し、成形した。

\*

\*複合オキシ水酸化ニッケル：カーボン：12N KOH = 100：6：5

また、複合オキシ水酸化ニッケルに添加する二酸化マンガンの量は、全く二酸化マンガンを添加しないものと、添加量を3質量%、5質量%、7質量%、9質量%、及び20質量%としたものの6種類の正極活物質を用意した。この正極活物質の成形体密度は、3.22g/cm<sup>3</sup>程度であった。

## 【0044】

10 負極については公知の二酸化マンガ－亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の亜鉛合金を用いて、負極合剤を形成した。負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。

亜鉛：吸水性バインダー：12N KOH=100：

1.5：55

この時の亜鉛ゲルの密度は2.70g/cm<sup>3</sup>程度であった。

## 【0045】

電解液としては、12NのKOH水溶液を用いた。

## 【0046】

20 こうして得られた正極合剤、負極ゲルを質量測定しながら、負正極理論容量比が、1.31、1.20、1.10、1.02及び0.91となるように、缶の中に収め、電解液を注液し、集電体／ガス・リリース・ベントを具備した金属板／負極トップを、一体化した封口体でクリンプ封口して、図1に示すAAサイズのニッケル－亜鉛一次電池を作製した。

## 【0047】

## 【試験例1】

30 上記方法で作製した30種類の電池について、25℃雰囲気中で3日間放置して活性化させた後、それぞれの電池を4個直列に接続し、25℃雰囲気下で4.0Vのカット・オフ電圧で1Wの出力の定電流放電を行ない、放電持続時間を測定した。その結果を、表1に示す。表1において、放電持続時間の単位は時間である。

## 【0048】

## 【表1】

MnO <sub>2</sub> 添加量	負正極理論容量比				
	1.31	1.20	1.10	1.02	0.91
0%	11.1	10.7	10.3	9.8	9.0
3%	11.0	10.6	10.3	9.7	9.0
5%	10.9	10.6	10.3	9.8	8.7
7%	10.7	10.6	10.2	9.6	8.7
9%	10.5	10.4	10.2	9.6	8.9
20%	10.2	10.3	10.0	9.6	8.6

## 【0049】

## 50 【試験例2】

また、上記方法で作製した 30 種類の電池について、25℃雰囲気下で 3 日間放置して活性化させた後、それぞれの電池を 4 個直列に接続し、25℃雰囲気下で 4.0V のカット・オフ電圧で 3W の出力の定電流放電を行な

\*い、放電持続時間を測定した。その結果を、表 2 に示す。表 2 において、放電持続時間の単位は分である。

【0050】

【表 2】

MnO <sub>2</sub> 添加量	負正極理論容量比				
	1. 3 1	1. 2 0	1. 1 0	1. 0 2	0. 9 1
0 %	1 2 0	1 1 7	1 1 6	1 1 1	8 2
3 %	1 2 0	1 1 8	1 1 6	1 1 1	8 0
5 %	1 1 7	1 1 5	1 1 4	1 0 9	8 0
7 %	1 1 0	1 1 3	1 1 0	1 0 5	7 3
9 %	1 0 0	9 8	9 5	9 0	6 0
2 0 %	8 0	7 8	7 7	7 0	5 8

【0051】

アルカリ乾電池では、4 個の電池を直列に接続し 1W で放電を行うことはミドル・レート放電に相当し、また 4 個の電池を直列に接続し 3W で放電を行うことハイ・レート放電に相当する。上記表 1 及び表 2 の結果から、ミドル・レートからハイ・レートにかけての放電特性は、負正極理論容量比を下げると低下することが明らかとなった。これは、ミドル・レートからハイ・レートにかけての放電が負極律速となっているためである。この領域の放電特性を向上させるためには、負正極理論容量比を 1.0 以上にするのが好ましいことが明らかとなった。※

※【0052】

【試験例 3】

前述の方法によって製作した 30 種類の各 100 個の電池（単セル）に、20℃の条件下で、10Ωの負荷で 3 日間放電を行ない、その間電池内圧の上昇によって安全弁が作動した電池の個数を計数した。安全弁は、6MPa で作動するように設定した。これは、従来のアルカリ乾電池の安全弁作動圧とほぼ同じである。その結果を表 3 に示す。

【0053】

【表 3】

MnO <sub>2</sub> 添加量	負正極理論容量比				
	1. 3 1	1. 2 0	1. 1 0	1. 0 2	0. 9 1
0 %	3 4	2 1	5	0	0
3 %	1 9	0	0	0	0
5 %	1 4	0	0	0	0
7 %	1 1	0	0	0	0
9 %	8	0	0	0	0
2 0 %	3	0	0	0	0

【0054】

表 3 の結果から、負正極理論容量比 1.0 を超えると、過放電時に負極の亜鉛が残るため、正極が水素発生電位に達し、正極から水素ガスが発生する。特に負正極理論容量比 1.3 を超えるものは負極の亜鉛が多量に残るため、従来の安全弁作動圧では設計上困難である。二酸化マンガンの添加は、0.8V 以降の放電容量のマーヅンを持たせることができるため負正極実容量比上有利になるものと思われる。

【0055】

また、二酸化マンガンはオキシ水酸化ニッケル単独で、

40 正極成形体を作製するよりも成型型への粉の付着が少ない為、本来の形状と成形性をもった正極成形体を作製できる。このことは、正極利用率を向上させ、負正極実容量比上有利になるものと思われる。負正極理論容量比 1.2 以下で、二酸化マンガン 3% 以上が、過放電設計には有効である。

【0056】

【試験例 4】

上記方法で作製した 30 種類の電池について、25℃雰囲気下で 3 日間放置して活性化させた後、それぞれの電池を 4 個直列に接続し、0℃雰囲気下で 4.0V のカット



・オフ電圧で3Wの出力の定電流放電を行ない、放電持続時間を測定した。その結果を、表4に示す。表4において、放電持続時間の単位は分である。

\*【0057】  
【表4】

\*

MnO <sub>2</sub> 添加量	負正極理論容量比				
	1. 3 1	1. 2 0	1. 1 0	1. 0 2	0. 9 1
0 %	4 4	4 2	4 1	3 9	3 0
3 %	4 4	4 0	4 1	3 8	3 0
5 %	4 3	4 1	3 8	3 7	2 6
7 %	4 0	3 7	3 5	3 4	2 6
9 %	2 5	2 2	2 2	1 6	1 3
20 %	2 3	2 0	1 8	1 5	1 2

#### 【0058】

表4の結果から明らかなように、本願発明の電池において、低温でのハイ・レート放電では、負正極理論容量比が高いほど有利であり、また、二酸化マンガ添加量が少ないほど有利であることが明かとなった。また、負正極理論容量比1.0以上、二酸化マンガ7%以下が好ましいことも明かとなった。

#### 【0059】

以上の試験例1ないし試験例4の結果から、ハイ・レート特性、低温でのハイ・レート放電、過放電時の水素内圧上昇を考慮すると、負正極理論容量比=1.2~1.0の範囲でかつ、前記正極に二酸化マンガを3~7%添加することが非常に有効である。

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

上記本発明によれば、ハイ・レート放電特性において優

れ、かつ、過放電時での水素発生による内圧上昇の少ないアルカリ電池を実現することができた。

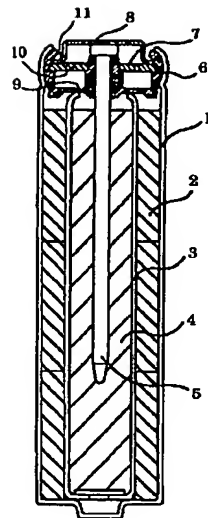
##### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係る亜鉛アルカリ電池の要部構成を示す断面図。

##### 【符号の説明】

- 1……金属缶（外装缶）
- 2……正極（正極合剤）
- 3……セパレータ
- 4……ゲル状負極
- 5……負極集電体
- 6……絶縁性ガasket
- 7……リング状金属板
- 8……金属封口板
- 9……安全弁
- 10, 11……貫通孔

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 柏▲崎▼ 永記

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号 東芝電池株式会社

(72) 発明者 岡山 定司

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 10 号 東芝電池株式会社

F ターム (参考) 5H024 AA02 AA14 BB07 BB08 CC02 CC14 CC19 FF07 HH01 HH04

5H050 AA02 AA15 BA04 CA04 CB13 DA09 DA10 EA12 FA07 FA17

FA18 GA10 GA22 HA01 HA19